

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-072210

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl. B32B 27/32
B65D 65/40
B65D 75/36
// C08L 23/08

(21)Application number : 06-260772

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.10.1994

(72)Inventor : HIROSE TOSHIYUKI
NISHIJIMA SHIGETOSHI
YAMAMOTO YOZO
KAWACHI HIDESHI
TSUGAWA MICHIO

(30)Priority

Priority number : 05267045
06153986

Priority date : 26.10.1993
05.07.1994

Priority country : JP
JP

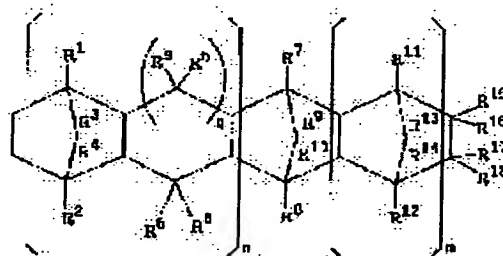
(54) POLYOLEFINIC MULTILAYERED LAMINATE AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyolefinic multilayered laminate excellent in vacuum or pressure moldability by laminating a first layer composed of a compsn. containing an ethylene/cyclic olefin random copolymer represented by formula and polyolefin and a second layer composed of an olefinic (co) polymer or a compsn. containing the same.

CONSTITUTION: A polyolefinic multilayered laminate is formed by laminating a first layer composed of a compsn. containing an ethylene/cyclic olefin random copolymer represented by formula (wherein n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R¹-R¹⁸, R_a and R_b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom and a hydrocarbon group, R¹⁵-R¹⁸ may be mutually bonded to form a monocyclic or polycyclic structure and the monocyclic or polycyclic structure may have a

double bond and an alkylidene group may be formed by R¹⁵ and R¹⁸ or R¹⁷ and R¹⁸ and, when q is 0, respective connectors are bonded to form a 5-membered ring) and polyolefin and a second layer composed of an olefinic (co)polymer or a compsn. containing the same.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-72210

(43) 公開日 平成8年 (1996) 3月19日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 27/32	E	9349-4F		
B65D 65/40	A			
75/36				
// C08L 23/08	LCD			

審査請求 未請求 請求項の数15 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願平6-260772	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年 (1994) 10月25日	(72) 発明者	広瀬 敏行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-267045	(72) 発明者	西島 茂俊 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(32) 優先日	平5 (1993) 10月26日	(72) 発明者	山本 陽造 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 柳原 成
(31) 優先権主張番号	特願平6-153986		
(32) 優先日	平6 (1994) 7月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系多層積層体および用途

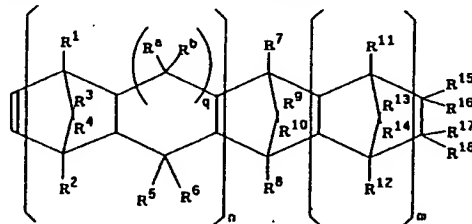
(57) 【要約】

【目的】 層間接着性、成形性、防湿性、透明性、柔軟性、手切れ性、ヒートシール性、デッドホールド性に優れた包装用材料となる多層積層体を得る。

【構成】 A) 下式の環状オレフィンとエチレンとの共重合体であるエチレン・環状オレフィンランダム共重合

体およびポリオレフィンを含む組成物からなる第1の層と、B) オレフィン系 (共) 重合体 (組成物) からなる第2の層とが積層されたポリオレフィン系多層積層体およびこの多層積層体からなる包装材料。

【化1】



n, qは0または1, mは0または正の整数、R¹~R¹⁸、R^aおよびR^bはH、ハロゲンまたは炭化水素基であり、R¹⁵~R¹⁸の結合により二重結合を有することもある

環を形成してもよく、R¹⁵、R¹⁶等の末端にアルキリデン基を形成してもよい。

【特許請求の範囲】

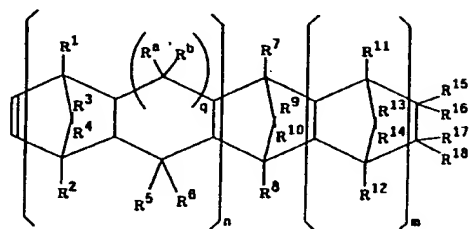
【請求項1】 (A) : (A1) ; (a-1) 下記式

〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2) 下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層との少なくとも2層が積層されてなるポリオレフィン系多層積層体。

【化1】



ポリプロピレンであることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項4】 上記ポリプロピレンの融点(T_m)が、120～145℃の範囲内にあることを特徴とする請求項第3項記載のポリオレフィン系多層積層体。

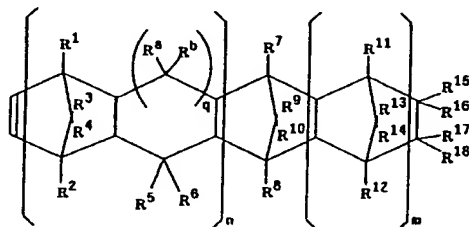
【請求項5】 上記(B)オレフィン系(共)重合体がポリエチレンであり、かつ該ポリエチレンの密度が0.89～0.95 g/cm³の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項6】 上記環状オレフィン系樹脂組成物が、(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとの組成物であり、且つ該(b)ポリオレフィンがポリエチレンまたはポリプロピレンのいずれかであることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項7】 環状オレフィン系樹脂がエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)であることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項8】 (A) : (A1) ; (a-1) 下記式

[1] または [2] で表される環状オレフィンとエチレ



-----[1]

【式 [1] において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁶ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R¹⁵～R¹⁸は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環

ンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)下記式 [1] または [2] で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3)前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

10 (A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層とが、

20 (C) : 結晶化度40%以下でガラス転移温度が0℃以下の低結晶性乃至非晶性軟質共重合体または軟質共重合体組成物からなる第3の層により接着されていることを特徴とするポリオレフィン系多層積層体。

【化3】

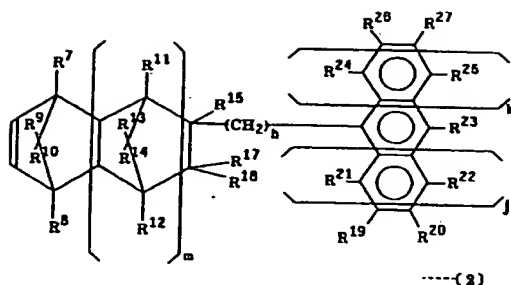
または多環は二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここでqが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。]

【化4】

(4)

5

6



【式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。】

【請求項9】 上記軟質共重合体組成物が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を60～98重量%と、脂肪族系炭化水素樹脂および/または芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂からなる接着賦与剤2～40重量%とからなることを特徴とする請求項第8項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項10】 上記軟質共重合体組成物が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を60～98重量%と、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体および/またはエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体2～40重量%とからなることを特徴とする請求項第8項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項11】 上記低結晶性乃至非晶性軟質共重合体が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項第8項記載のポリオレフィン系多層積層体。

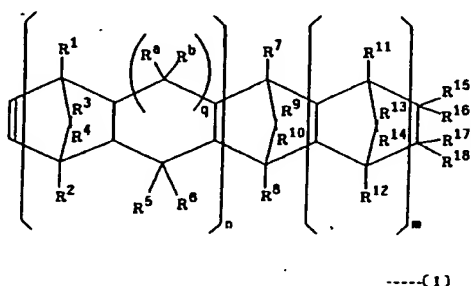
【請求項12】 (A) : (A1) ; (a-1) 下記式

【1】または【2】で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2) 下記式【1】または【2】で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層との少なくとも2層が積層されてなるポリオレフィン系多層積層体からなる容器または包装材。

【化5】



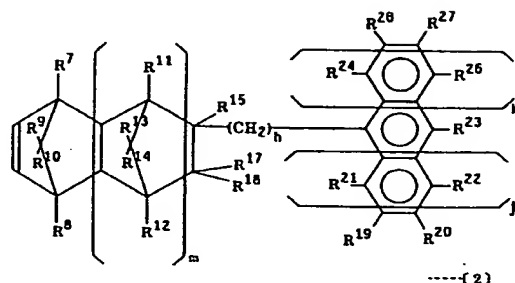
【式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$

ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ば

れる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成

していてもよい。ここで q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。]

【化6】



【式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。]

【請求項13】 (A) : (A1) ; (a-1) 下記式

〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2) 下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも

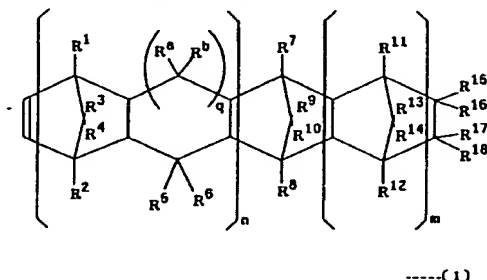
も1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と
(b) ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層とが、

(C) : 結晶化度40%以下でガラス転移温度が0℃以下の低結晶性乃至非晶性軟質共重合体または軟質共重合体組成物からなる第3の層により接着されているポリオレフィン系多層積層体からなる容器または包装材。

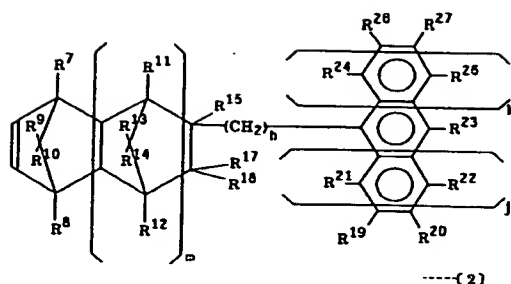
【化7】



【式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合し

て単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここで q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。]

【化8】



【式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。]

【請求項14】 包装材がプレススルーバックまたはブリスターバックであることを特徴とする請求項第12項記載の容器または包装材。

【請求項15】 包装材がプレススルーバックまたはブリスターバックであることを特徴とする請求項第13項記載の容器または包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィン系のシートまたはフィルムが積層された多層積層体およびその用途に関し、さらに詳しくは本発明は、包装用の成形材料として適したポリオレフィン系多層積層体およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 日用品、雑貨、食品、錠剤薬品などの包装材料には透明性、防湿性、ヒートシール性、真空または圧空成形性、手ひねり成形性など、多くの機能が要求される。このため一種の樹脂のみではこれらの機能を充分満足させることができず、ある樹脂からなるシートまたはフィルムと別の特性を有する樹脂からなるシートまたはフィルムとを重ね合わせた多層積層体が多用されている。

【0003】 一方、リサイクルや焼却時の問題を考えると、材料としてポリオレフィン樹脂が好まれる傾向にある。環状オレフィン系樹脂は透明性、防湿性、真空または圧空成形性、デッドホールド性に優れているが、非晶性樹脂であるため、ガラス転移温度付近で急激に軟化し、弾性率、強度などが低下する。このためヒートシ

ールや、インフレーション成形、真空または圧空成形時の成形条件幅が狭くなるほか、用途によっては柔軟性に乏しいという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解決するため、層間接着性、成形性、防湿性、透明性、柔軟性、手切れ性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れたポリオレフィン系多層積層体、このポリオレフィン系多層積層体からなるシートまたはフィルム、およびこれを用いたプレススルーバック、ブリスターバックなどの包装材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のポリオレフィン系多層積層体は、

(A) : (A1) ; (a-1) 下記式〔1〕または

〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2) 下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

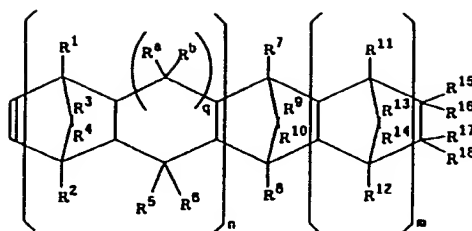
(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層との少なくとも2層が積層されてなるポリオレフィン系多層積層体である。

【化9】

(7)

11

12

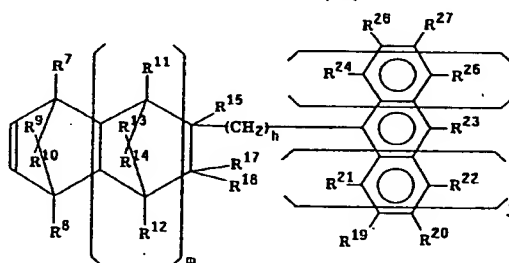


----(1)

〔式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環

または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここで q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。〕

〔化10〕



----(2)

〔式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。〕

〔0006〕即ち、本発明のポリオレフィン系多層積層体には、(A) 特定の環状オレフィン系樹脂から形成される第1の層(A1)と(B) オレフィン系(共) 重合体またはそれを含む組成物から形成される第2の層との積層体、および(A) 特定の環状オレフィン系樹脂とポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成される第1の層(A2)と、(B) オレフィン系(共) 重合体またはそれを含む組成物から形成される第2の層との積層体がある。

〔0007〕また、本発明の容器または包装材は、上記のポリオレフィン系多層積層体からなることを特徴としている。本発明では、(A) 環状オレフィン系樹脂(あ

るいは組成物) から形成される第1の層(以下、(A) 層という場合がある) または(B) オレフィン系(共) 重合体(あるいは組成物) から形成される第2の層(以下、(B) 層という場合がある) の少なくともいずれか一方に樹脂変性物が含有されていてもかまわない。

〔0008〕まず、本発明のオレフィン系多層積層体の材料となる樹脂について説明する。

(A) 環状オレフィン系樹脂および環状オレフィン系樹脂組成物

40 最初に、本発明の多層積層体の一方の層のフィルム材料である(A1) 環状オレフィン系樹脂およびこの環状オレフィン系樹脂を含有する(A2) 環状オレフィン系樹脂組成物について説明する。

〔0009〕本発明で用いられる(A1) 環状オレフィン系樹脂としては、(a-1) エチレンと前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、(a-2) 式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共) 重合体またはその水素化物、あるいは(a-3) 上記(a-1) または(a-2) のグラフト変性物を挙げることができる。

50

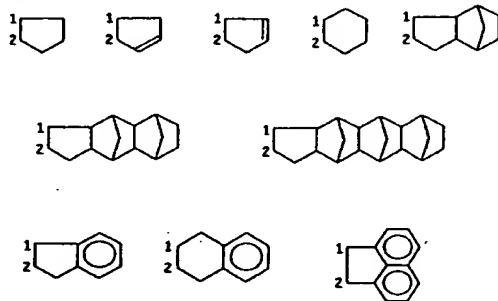
【0010】本発明で用いられる(A1)環状オレフィン系樹脂は、サーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)が通常は -40°C 以上であり、好ましくは $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ である。なお軟化温度(TMA)は、シート上に直径1.0mmの石英製針を載せ、荷重49gをかけ、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させたときに、針がシートに0.635mm侵入した温度である。

【0011】また(A1)環状オレフィン系樹脂は、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常は $0.01\sim 1.0\text{dl/g}$ であり、好ましくは $0.05\sim 2.0\text{dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.4\sim 1.2\text{dl/g}$ である。さらにこの(A1)環状オレフィン系樹脂は、ガラス転移点(Tg)が、通常 -30°C 以上、好ましくは $-10\sim 170^{\circ}\text{C}$ であり、X線回折法によって測定した結晶化度が、通常 $0\sim 20\%$ 、好ましくは $0\sim 2\%$ である。

【0012】ここでまず、上記のような(A1)環状オレフィン系樹脂を形成する際に用いられる環状オレフィンについて説明する。環状オレフィンとしては前記式

【1】または【2】で表される化合物を使用する。前記式【1】において、nは0または1であり、mは0または正の整数である。

【0013】また、 $R^1\sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。ここ



なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、式【1】においてそれぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している炭素原子を表す。

【0016】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数 $2\sim 20$ のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な

で、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。また炭化水素基としては、炭素原子数 $1\sim 20$ のアルキル基、炭素原子数 $1\sim 20$ のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 $3\sim 15$ のシクロアルキル基および炭素数 $6\sim 20$ の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などを挙げることができる。ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基を挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などを挙げることができ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基およびナフチル基などを挙げることができる。

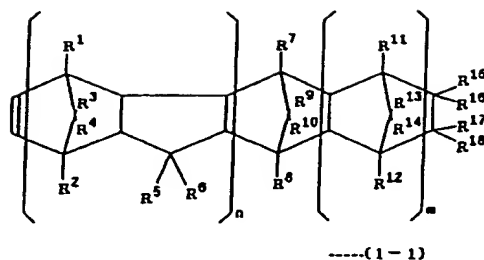
【0014】さらに前記式【1】において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものを挙げることができる。

【0015】
【化11】

例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基などを挙げることができる。

【0017】前記式【1】の中で好ましい環状オレフィンとして、下記式【1-1】で表される環状オレフィンを挙げることができる。

【化12】



上記式〔1-1〕において、 n 、 m 、 $R^1 \sim R^{18}$ は式〔1〕と同じものを表す。

〔0018〕さらに、環状オレフィンとしては前記式〔2〕で表される化合物を使用することもできる。前記式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2である。また、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は式〔1〕と同じものを表す。さらに、 $R^{19} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。

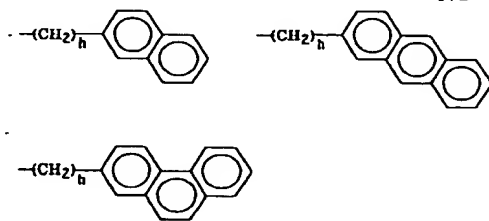
〔0019〕ここでハロゲン原子は、前記式〔1〕におけるハロゲン原子と同じである。また式〔2〕の $R^{19} \sim R^{27}$ の炭化水素基としては、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基および炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などを挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基を挙げることができる。

〔0020〕シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などを挙げることができ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基などを挙げることができ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などを挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。

〔0021〕ここで、 R^{17} および R^{18} が結合している炭素原子と、 R^{21} が結合している炭素原子または R^{19} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二つの炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{17} および R^{21} で表される基が、または、 R^{18} および R^{19} で表される基が互いに共同して、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）またはトリメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

〔0022〕さらに、 $j = k = 0$ のとき、 R^{23} と R^{20} または R^{23} と R^{27} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、 $j = k = 0$ のとき R^{23} と R^{20} がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基などを挙げることができる。

〔化13〕



上記式において、 h は式〔2〕における h と同じものを表す。

〔0023〕上記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビスシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ〔4.4.0.1

2.5.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ〔6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ〔8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ〔6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-

エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1

1^{3,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、およびシクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などを挙げることができる。

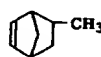
【0024】以下に前記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

10 【0025】

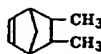
【化14】



ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン



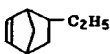
6-メチルビシクロ
〔2.2.1〕ヘプト-2-エン



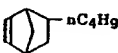
5,6-ジメチルビシクロ
〔2.2.1〕ヘプト-2-エン



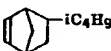
1-メチルビシクロ
〔2.2.1〕ヘプト-2-エン



6-エチルビシクロ
〔2.2.1〕ヘプト-2-エン



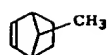
6-n-ブチルビシクロ
〔2.2.1〕ヘプト-2-エン



6-イソブチルビシクロ
〔2.2.1〕ヘプト-2-エン

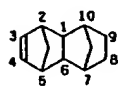
【0026】

【化15】

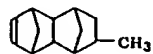


7-メチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

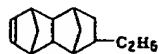
などのビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体;



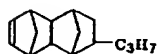
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



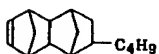
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



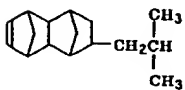
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



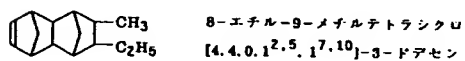
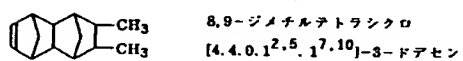
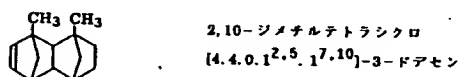
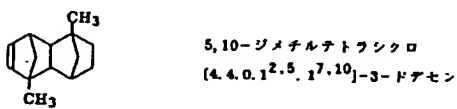
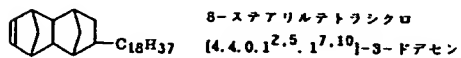
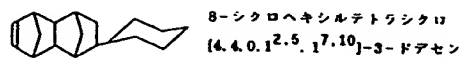
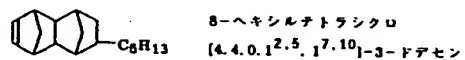
8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

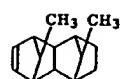


8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

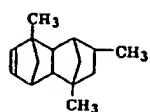


【0028】

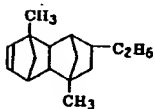
【化17】



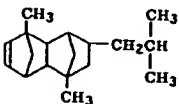
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



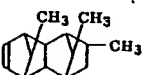
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



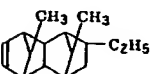
9-エチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
-3-ドデセン



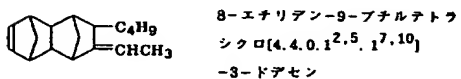
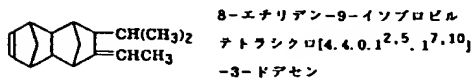
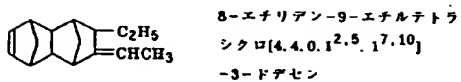
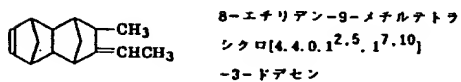
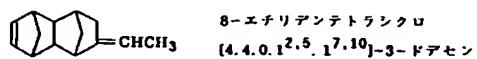
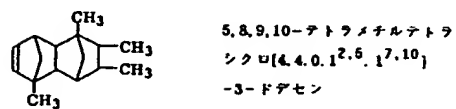
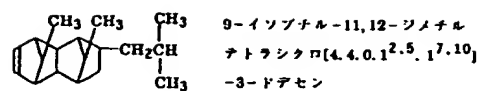
9-イソブチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
-3-ドデセン

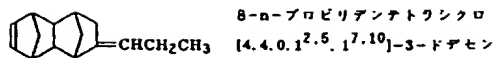


9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

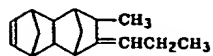


9-エチル-11,12-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
-3-ドデセン

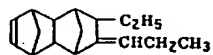




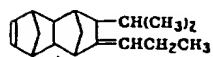
8-n-プロピリデンチトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



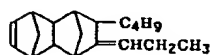
8-n-プロピリデン-9-メチル
チトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



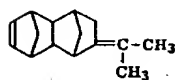
8-n-プロピリデン-9-エチル
チトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



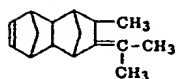
8-n-プロピリデン-9-
イソプロピルチトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-ブチル
チトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



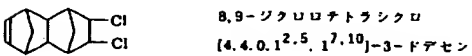
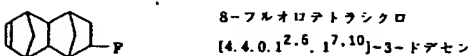
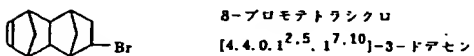
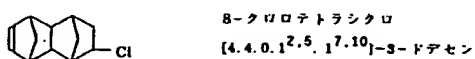
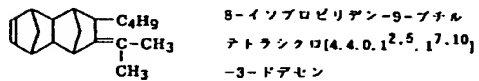
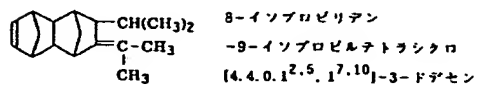
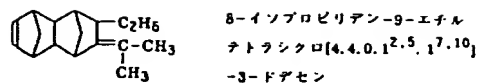
8-イソプロピリデンチトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-メチル
チトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

{0031}

{化20}



などのテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体：

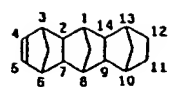
【0032】

【化21】

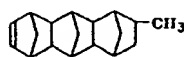
(17)

31

32



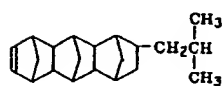
ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]
-4-ヘプタデセン



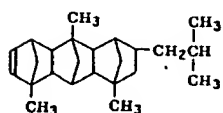
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]
-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]
-4-ヘプタデセン

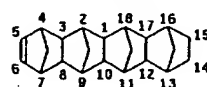


12-イソプロチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]
-4-ヘプタデセン



1,5,10-トリメチル-12-イソプロチル
ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.
0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン

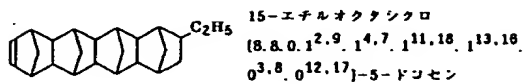
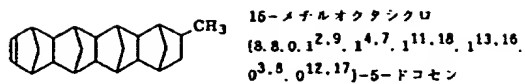
などのヘキサシクロ[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-
ヘプタデセン誘導体；



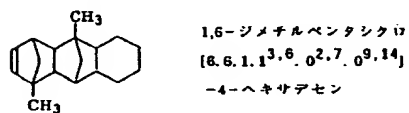
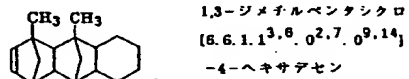
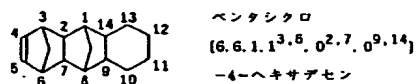
オクタシクロ[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.
1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]
-5-ドコセン

[0033]

[化22]



などのオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.
0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体;

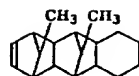


【0034】

【化23】

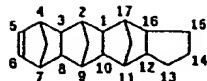
(19)

35

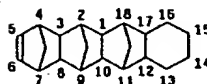


16,18-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-
ヘキサデセン

などのペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-
ヘキサデセン誘導体；

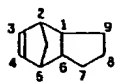


ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.
0^{12,16}]-5-エイコセン



ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.
0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン



2-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

36

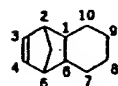
[0035]

[化24]



5-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

などのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

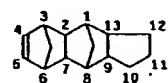


トリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

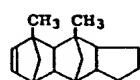


10-メチルトリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

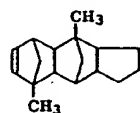
などのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；



ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

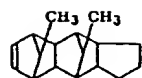


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

(21)

39

40



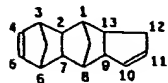
14,16-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]

-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4-

ペンタデセン誘導体；

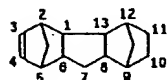


ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]

-4,10-ペンタデカジエン

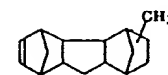
などのジエン化合物；



ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2.6}.1^{9.12}.0^{8.13}]

-3-ペンタデセン



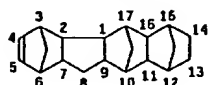
メチル置換ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2.6}.1^{9.12}.0^{8.13}]

-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ[7.4.0.1^{2.6}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-

ペンタデセン誘導体；



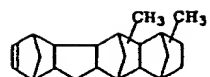
ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]

-4-エイコセン

[0037]

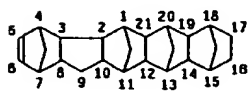
[化26]



ジメチル置換ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.
0^{2,7}.0^{11,18}]-4-エイコセン

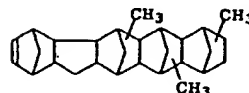
などのヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,18}]-
-4-エイコセン誘導体；



ノナシクロ

[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.
0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-

-5-ペンタコセン

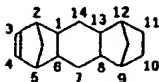


トリメチル置換ノナシクロ

[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.
0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-

-6-ペンタコセン

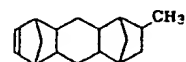
などのノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.
0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体；



ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]-

-3-ヘキサデセン



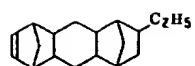
11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]-

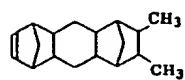
-3-ヘキサデセン

(23)

43

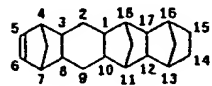


11-エチル-ペンタシクロ
 {8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{6.13}}
 -3-ヘキサデセン

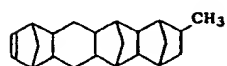


10,11-ジメチル-ペンタシクロ
 {8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{6.13}}
 -3-ヘキサデセン

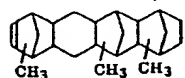
などのペンタシクロ{8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{6.13}}-3-
 ヘキサデセン誘導体；



ヘプタシクロ
 {8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.
 0^{3.8}.0^{12.17}}-5-ヘンエイコセン



15-メチル-ヘプタシクロ
 {8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.
 0^{3.8}.0^{12.17}}-5-ヘンエイコセン



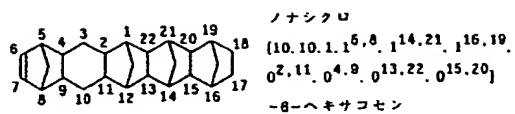
トリメチル-ヘプタシクロ
 {8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.
 0^{3.8}.0^{12.17}}-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ{8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}}-
 5-ヘンエイコセン誘導体；

44

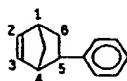
[0039]

[化28]

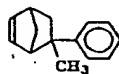


などのノナシクロ[10, 10, 1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}]-6-ヘキサコセン誘導体；

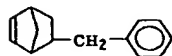
そしてさらに、



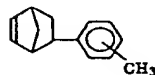
5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]
ヘプト-2-エン



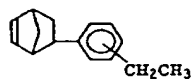
5-メチル-5-フェニル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



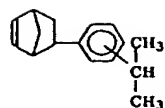
5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]
ヘプト-2-エン



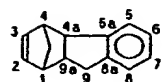
5-トリル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



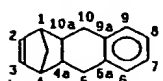
5-(エチルフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



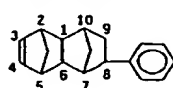
6-(1-メチル-2-フェニル)-
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



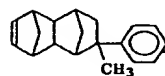
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン



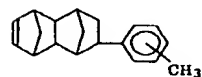
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
3-ドデセン



8-メチル-8-フェニル-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
3-ドデセン



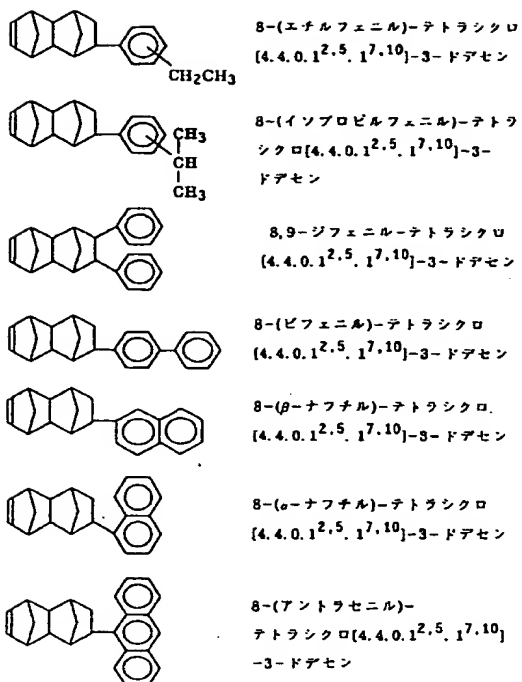
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

[0041]

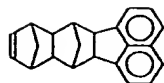
[化30]



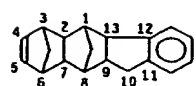
(27)

51

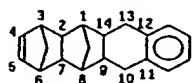
52



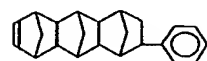
(シクロペンタジエン-アセナフイ
レン付加物)にシクロペンタジエン
をさらに付加した化合物



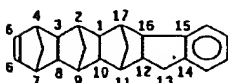
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン



11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン



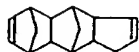
11-フェニル-ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン



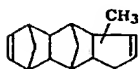
14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,6}.
0^{12,16}]-5-エイコセン

[0043]

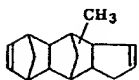
【化32】



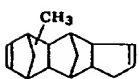
ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン



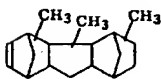
メチル置換ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン



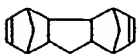
メチル置換ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン



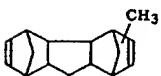
メチル置換ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン



トリメチル置換ペンタシクロ
[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3-ペンタデセン



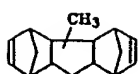
ペンタシクロ
[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3,10-ペンタデカジエン



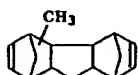
メチル置換ペンタシクロ
[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3,10-ペンタデカジエン

[0044]

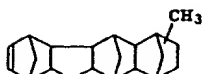
[化33]



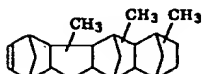
メチル置換ペンタシクロ
 {4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}}
 -3,10-ペンタデカジエン



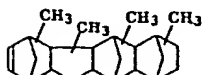
メチル置換ペンタシクロ
 {4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}}
 -3,10-ペンタデカジエン



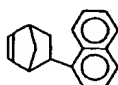
メチル置換ヘプタシクロ
 {7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}}
 -4-エイコセン



トリメチル置換ヘプタシクロ
 {7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}}
 -4-エイコセン



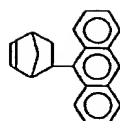
テトラメチル置換ヘプタシクロ
 {7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}}
 -4-エイコセン



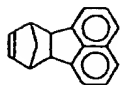
5-(α-ナフチル)ビスシクロ[2.2.1.]
 ヘプト-2-エン

[0045]

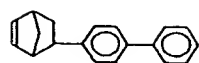
[化34]



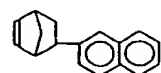
5-(アントラセニル)ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



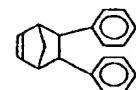
シクロペンタジエン-アセナフチレン
付加物



5-(ビフェニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(p-ナフチル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5,6-ジフェニル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0046】上記のような式[1]または[2]で表される環状オレフィン類は、シクロペンタジエン類と対応する構造を有するオレフィン類とのディールス・アルダー反応により製造することができる。これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0047】本発明で用いられる(a-1)～(a-3)の環状オレフィン系樹脂は、上記のような式[1]または[2]で表される環状オレフィンをを用いて、例えば特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開昭64-106号公報、特開平1-156308号公報および特開平1-197511号公報などにおいて本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0048】(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

本発明で(A1)環状オレフィン系樹脂として用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、通常、エチレンから誘導される構成単位を52～90モル%、好ましくは55～80モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を10～48モル

%、好ましくは20～45モル%の量で含有している。なお、エチレン組成および環状オレフィン組成は¹³C-NMRによって測定される。

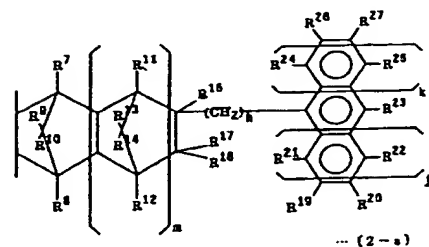
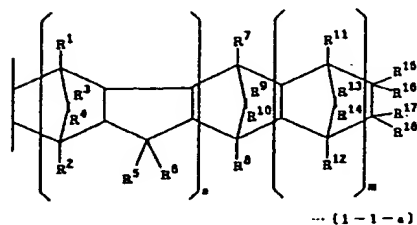
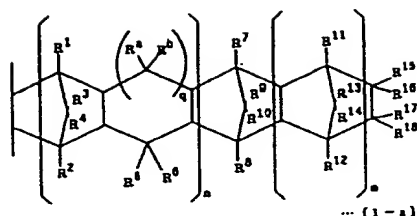
【0049】この(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解し、不溶分を含まないことにより確認することができる。たとえば後述するようにして極限粘度[η]を測定する際に、この共重合体が135℃、デカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

【0050】本発明で用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、前記式

[1]または[2]で表される環状オレフィンから誘導される構成単位の少なくとも一部は、それぞれ下記構造式[1-a]または[2-a]で示される構造を有していると考えられる。また、式[1-1]で表される環状オレフィンの少なくとも一部は下記構造式[1-1-a]で表される構造を有していると考えられる。

【0051】

【化35】



上記式〔1-a〕、〔1-1-a〕において、n、m、q、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は式〔1〕と同じものを表す。式〔2-a〕において、m、h、j、k、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{27}$ は式〔2〕と同じものを表す。

【0052】また本発明で用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンや、ノルボルネン類、非共役ジエン類などを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3~20の α -オレフィン、シクロブテン、シク

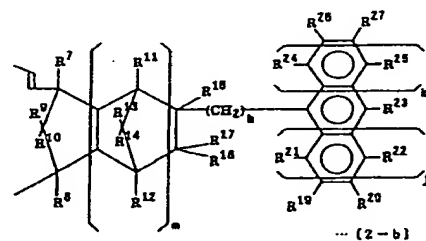
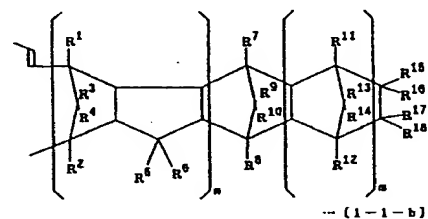
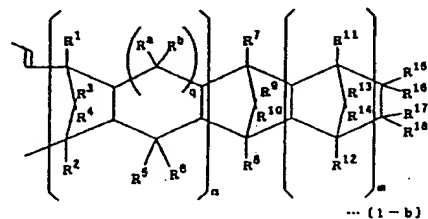
ロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げることができる。

【0053】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で

含有されていてもよい。

【0054】本発明で用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式

【1】または【2】で表される環状オレフィンとを用いて、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中に行い、触媒としてこの炭化水素溶媒に可溶性のパナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成されるパナジウム系触媒、チタン化合物および有機アルミニウム化合物から形成されるチタン系触媒、または少なくとも2個の共役シクロアルカジエニル基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とするジルコニウム錯体およびアルミノオキサンから形成されるジルコニウム系触媒を用いて(a-1)エチレン



上記式【1-b】、【1-1-b】において、n、m、q、R¹~R¹⁸ならびにR^a、R^bは式【1】と同じものを表す。式【2-b】において、m、h、j、k、R⁷~R¹⁵およびR¹⁷~R²⁷は式【2】と同じものを表す。

【0057】環状オレフィン系開環(共)重合体(a-2)は、前記環状オレフィンを必須成分とするものであ

・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0055】(a-2)環状オレフィンの開環(共)重合体

本発明で用いられる(a-2)環状オレフィンの開環

(共)重合体は、前記式【1】または【2】で表される環状オレフィンから誘導される構成単位からなり、この構成単位の少なくとも一部は、下記式【1-b】または【2-b】で表される構造を有していると考えられる。

また、式【1-1】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は次式【1-1-b】で表される構造を有していると考えられる。

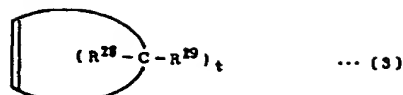
【0056】

【化36】

るが、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。任意に共重合されていてもよい不飽和単量体としては、例えば下記式【3】で表される環状オレフィンなどを挙げることができる。

【0058】

【化37】



上記式〔3〕中、 R^{28} および R^{29} は、水素原子、炭化水素基またはハロゲン原子であって、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 t は2以上の整数であって、 R^{28} および R^{29} が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0059】前記式〔3〕で示されるモノマー成分としては、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、メチルシクロペンテン、メチルシクロヘキセン、メチルシクロヘプテン、メチルシクロオクテン、メチルシクロノネン、メチルシクロデセン、エチルシクロペンテン、エチルシクロブテン、エチルシクロオクテン、ジメチルシクロペンテン、ジメチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘプテン、ジメチルシクロオクテン、トリメチルシクロデセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンなどを挙げることができる。

【0060】前記式〔3〕以外に任意に共重合されてもよい不飽和単量体としては、具体的には2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン等の環状オレフィンを挙げるができる。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体は単独で、または組合せて使用することができ、通常、環状オレフィン系開環（共）重合体

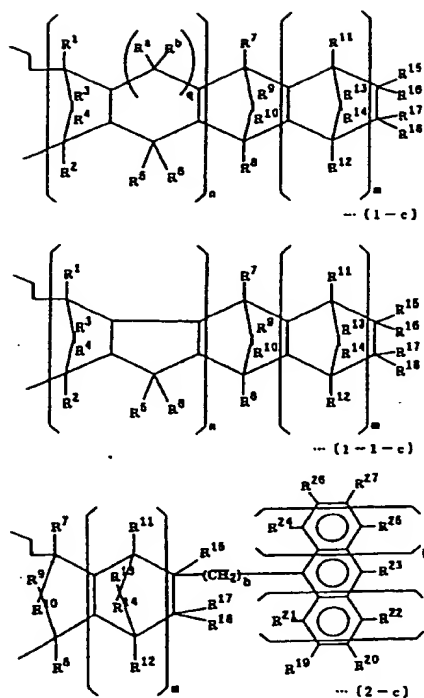
(a-2) 100モル%に対して50モル%未満の量で用いられる。

【0061】このような開環（共）重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。具体的には、前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムまたは白金などから選ばれた金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブデンなどから選ばれた金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

【0062】本発明で用いられる(a-2)開環（共）重合体の水素化物は、上記のようにして得られる(a-2)開環（共）重合体を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。この(a-2)開環（共）重合体の水素化物において、式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンから誘導される構成単位のうち、少なくとも一部は下記式〔1-c〕または〔2-c〕で表される構造を有していると考えられる。また、式〔1-1〕で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、次式〔1-1-c〕で表される構造を有していると考えられる。

【0063】

【化38】



上記式〔1-c〕、〔1-1-c〕において、n、m、q、R¹～R¹⁸ならびにR^a、R^bは式〔1〕と同じものを表す。式〔2-c〕において、m、h、j、k、R⁷～R¹⁵およびR¹⁷～R²⁷は式〔2〕と同じものを表す。

【0064】(a-3) グラフト変性物

本発明で用いられる(a-3)のグラフト変性物は、上記のような(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、または(a-2)環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素化物の一部を、変性剤でグラフト変性して得られる。

【0065】変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などを挙げることができる。本発明で用いられる(a-3)グラフト変性物において、変性剤から誘導される構成単位の含有率は、通常10モル%以下である。

【0066】このような(a-3)グラフト変性物は、所望の変性率になるように、(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体または(a-2)環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素化物に、変

性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0067】本発明で用いられる(A1)環状オレフィン系樹脂は、上記のような(a-1)、(a-2)および(a-3)からなる群から選ばれ、これらを2種以上組み合わせたものであってもよい。本発明では、(A1)環状オレフィン系樹脂として、これらのうちでも、

40 (a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0068】本発明のオレフィン系多層積層体は、上記のような環状オレフィン系樹脂(A1)から形成される第1の層と後述するオレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物(B)から形成される第2の層との積層体であってもよいが、この環状オレフィン系樹脂(A1)から形成される第1の層が、環状オレフィン系樹脂組成物(A2)から形成されていてもよい。

【0069】即ち、(A2)環状オレフィン系樹脂組成物からなる第1の層は、上述の(a-1)エチレン・環

状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と、(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成される。

【0070】ここで(b)ポリオレフィンとしては、通常は炭素数2~20の α -オレフィンの(共)重合体を使用される。具体的にはこの炭素数2~20の α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどを挙げることができる。

【0071】本発明で使用される(b)ポリオレフィンは、上記のような α -オレフィンの単独重合体であってもよいし、また2種以上の α -オレフィンの共重合体であってもよい。さらに、この(b)ポリオレフィンには、このポリオレフィンの特性を損なわない範囲内で、この上記のような α -オレフィンに、ノルボルネン類、非共役ジエン類などの他の単量体が共重合していてもよい。こうした他の単量体の例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネンおよび5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げることができる。

【0072】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。特に本発明では、この(b)ポリオレフィンが、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンであることが好ましい。この(b)ポリオレフィンがポリエチレンである場合に、このポリエチレンはエチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0073】この(b)ポリオレフィンが、例えば、ポリエチレンである場合、エチレンの単独重合体、またはエチレン含有量が60モル%以上、好ましくは70モル%以上のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体で

あって、密度が0.830 g/cm³以上、好ましくは0.87~0.94 g/cm³、190℃のメルトフローレートが0.01~100 g/10分、好ましくは0.03~50 g/10分、ピカット軟化点が50~140℃、好ましくは80~130℃の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0074】エチレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数3~14、好ましくは3~10のものを挙げることができる。

【0075】また、この(b)ポリオレフィンが、例えば、ポリプロピレンである場合に、このポリプロピレンはプロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。

この(b)ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、プロピレンの単独重合体、またはプロピレン含有量が70モル%以上、好ましくは80モル%以上のポリプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.85 g/cm³以上、好ましくは0.89~0.91 g/cm³、230℃のメルトフローレートが0.01~100 g/10分、好ましくは0.05~50 g/10分、ピカット軟化点が100~170℃、好ましくは110~160℃の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0076】プロピレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数2~14(プロピレンを除く)、好ましくは2~10(プロピレンを除く)のものを挙げることができる。

【0077】また、この(b)ポリオレフィンはグラフト変性物であってもよい。ここで使用される変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などを挙げることができる。この(b)ポリオレフィンがグラフト変性物である場合に、このポリオレフィン(b)中における変性剤から誘導される構成単位の含有率は、通常10モル%以下である。

【0078】このようなグラフト変性物は、所望の変性率になるようにポリオレフィンに変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の

変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性のポリオレフィンとを混合することにより製造することもできる。

【0079】環状オレフィン系樹脂組成物(A2)中に占める環状オレフィン系樹脂(A1)の割合は、通常50重量%以上、好ましくは60~99重量%、ポリオレフィン(b)の割合は、通常50重量%未満、好ましくは1~40重量%とするのが望ましい。

【0080】本発明で用いられる(A)環状オレフィン系樹脂または環状オレフィン系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、前記(a-1)~(a-3)および(b)以外の他の成分として、衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、他の樹脂成分、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは可透光性の充填剤などを配合することができる。これらの他の成分の配合量は、環状オレフィン系樹脂(A1)および他の成分の合計量、または環状オレフィン系樹脂(A1)、ポリオレフィン

(b)および他の成分の合計量に占める割合で、通常50重量%未満とするのが望ましい。

【0081】例えば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキサミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

【0082】これらは単独で配合してもよく、例えばテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せのように組み合わせて使用することもできる。本発明では特に、フェノール系酸化防止剤と多価アルコールの脂肪酸エステルとを組合せて用いることが好ましく、このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルを挙げることができる。

【0083】このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的にはグリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリスレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ペンタエリスリトールモノステアレート(pentaerythritol mono stearate)、ペンタエリスリトール

ルモノラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、相互間で組合せて用いてもよい。

【0084】フェノール系酸化防止剤は、必須成分の合計100重量部に対して10重量部未満、好ましくは5重量部未満、さらに好ましくは2重量部未満の割合で用いるのが望ましい。また多価アルコールの脂肪酸エステルは、必須成分の合計100重量部に対して10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で用いるのが望ましい。

【0085】環状オレフィン系樹脂(A1)とポリオレフィン(b)とから環状オレフィン系樹脂組成物(A2)を製造するには公知の混合方法が採用でき、例えば、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する方法、混合後さらに一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等により熔融混練した後、造粒あるいは粉碎する方法などを挙げることができる。

【0086】(B)オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物

次に本発明の多層積層体の第2の層の形成材料であるオレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物について説明する。ここで使用される(B)オレフィン系(共)重合体としては、通常は炭素数2~20の α -オレフィンの(共)重合体を使用される。

【0087】具体的にはこの炭素数2~20の α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどを挙げることができる。

【0088】本発明で使用される(B)オレフィン系(共)重合体は、上記のような α -オレフィンの単独重合体であってもよいし、また2種以上の α -オレフィンの共重合体であってもよい。また、この(B)オレフィン系(共)重合体には、不飽和基含有極性モノマーが共重合していてもよい。

【0089】上記 α -オレフィンと共重合する不飽和基含有極性モノマーとしては、酢酸ビニル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の炭素数1~8、好ましくは1~4のアルキル基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル；その他にアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどを挙げることができる。

【0090】さらに、この(B)オレフィン系(共)重合体には、この共重合体の特性を損なわない範囲内で、この上記のような α -オレフィンに、ノルボルネン類、非共役ジエン類などの他の単量体が共重合していてもよい。こうした他の単量体の例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネンおよび5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げることができる。

【0091】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせ用いることができる。特に本発明では、この(B)オレフィン系(共)重合体が、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンであることが好ましい。この(B)オレフィン系(共)重合体がポリエチレンである場合に、このポリエチレンはエチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンと他の α -オレフィンおよび/または不飽和基含有極性モノマーとの共重合体であってもよい。

【0092】この(B)オレフィン系(共)重合体が、例えば、ポリエチレンである場合、エチレンの単独重合体、またはエチレン含有量が80モル%以上、好ましくは90モル%以上のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が $0.89 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.90 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ のものを使用する。また、他の物性として、 190°C のメルトフローレートが $0.05 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、ピカット軟化点が $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $75 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0093】エチレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数3~14、好ましくは3~10のものを挙げることができる。

【0094】また、この(B)オレフィン系(共)重合体が、例えば、ポリプロピレンである場合に、このポリ

プロピレンはプロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンと他の α -オレフィンおよび/または不飽和基含有極性モノマーとの共重合体であってもよい。また、例えばこの(B)ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、プロピレンの単独重合体、またはプロピレン含有量が70モル%以上、好ましくは80モル%以上のポリプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、融点(T_m)が $120 \sim 170^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 145^\circ\text{C}$ 、密度が 0.83 g/cm^3 以上、好ましくは $0.89 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 、 190°C のメルトフローレートが $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.05 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、ピカット軟化点が $100 \sim 170^\circ\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0095】プロピレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数2~14(プロピレンを除く)、好ましくは2~10(プロピレンを除く)のものを挙げることができる。

【0096】オレフィン系(共)重合体を含む組成物(B)は、上記オレフィン系(共)重合体(B)にその他の成分を配合したものである。その他の成分としては、ゴム成分、他の樹脂成分、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは可透光性の充填剤などがあげられる。前記オレフィン系(共)重合体(B)とゴム成分を含む組成物(B)は衝撃強度が改善されるので好ましい。

【0097】上記ゴム成分としては制限されないが、例えばEPR(エチレン・プロピレンゴム)、EBR(エチレン・ブテンゴム)等のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、あるいはEPDM(エチレン・プロピレン・ジエンメチレンリンケージ)、EBDM(エチレン・ブテン・ジエンメチレンリンケージ)等のエチレン・ α -オレフィン・ジエン三元共重合体などがあげられる。オレフィン系(共)重合体を含む組成物(B)中に占めるその他の成分の割合は、通常50重量%未満、好ましくは1~40重量%、特に好ましくは1~20重量%である。

【0098】本発明のポリオレフィン系多層積層体は、前記(A)環状オレフィン系樹脂、環状オレフィン系樹脂組成物またはこれらと必要に応じて配合される他の成分との組成物からなるシートまたはフィルム層と、前記(B)オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成

10

20

30

40

50

物からなるシートまたはフィルム層との積層体である。

【0099】積層の形態としては、オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層／環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層／オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層、環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層／オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層／環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層、オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層／環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層など、任意の形態を挙げることができる。

【0100】このような本発明のポリオレフィン系多層積層体において、（A）環状オレフィン系樹脂（組成物）層と、（B）オレフィン（共）重合体（組成物）層との厚さは、本発明の多層積層体の用途等を考慮して適宜設定することができるが、通常の場合、（A）環状オレフィン系樹脂（組成物）層の厚さは1 μ m～10mmの範囲内にあり、（B）オレフィン系（共）重合体（組成物）層の厚さは1 μ m～10mmの範囲内にある。そして、本発明のポリオレフィン系多層積層体全体の厚さは、この積層体の用途、積層される層の数等によって異なるが、通常は、2 μ m～20mmの範囲内にある。

【0101】上記のような環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層とオレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層とは、例えば、多層Tダイ法、多層インフレーション法、押出ラミネーション法等の共押出成形法、ウェットorドライラミネーション法、多層ブロー法、2色成形法、サンドイッチ成形法、スタンピング成形法など、一般的な多層積層体の成形法を採用して積層することができる。

【0102】本発明の環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層とオレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層を直接積層する場合、用途によっては接着強度が不足する場合がある。その場合は（A）層と（B）層とを積層するに際して、第3の層として接着剤層（以下、（C）層という場合がある）により接着するのが好ましい。

【0103】こうした場合に本発明で好ましく使用することができる接着剤としては、（C）低結晶性乃至非晶性軟質共重合体またはこうした軟質共重合体を含有する軟質共重合体組成物を挙げることができる。ここで低結晶性乃至非晶性軟質共重合体としては、変性ポリオレフィンまたは不飽和ポリオレフィンを含有する接着性樹脂組成物が用いられる。この変性ポリオレフィンは、ASTM D 1238 Lにより測定したメルトフローレート（MFR）が、通常は0.1～50 g/10分、好ましくは0.2～20 g/10分の範囲内にあり、密度が通常は0.850～0.900 g/cm³、好ましくは0.855～0.895 g/cm³の範囲内にあり、エチレン含有量が30～95モル%、好ましくは40～92モル%の範囲内にあり、かつX線回折法により測定した結晶化度が通常

は40%以下、好ましくは30%以下であるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体から製造される。

【0104】このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を構成する α -オレフィンとしては、通常は、炭素数が3～20の α -オレフィンが使用される。このような α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセンおよび1-オクタデセンを挙げることができる。この α -オレフィンは単独であるいは10 組み合わせて共重合させることができる。

【0105】このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、前述のように低結晶性乃至非晶性のポリオレフィンであり、この共重合体についてASTM D 3418により測定した融点は通常は100℃以下である。本発明では接着剤として上記のような低結晶性乃至非晶性軟質共重合体を単独で使用することもできるし、さらにこの低結晶性乃至非晶性軟質共重合体に粘着賦与剤を配合して組成物とすることもできる。

【0106】即ち、この低結晶乃至非晶性軟質共重合体には、脂肪族系炭化水素樹脂および／または芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂を配合して使用することができる。このような樹脂は粘着剤であるが、極性基を持たないため、上記の低分子量乃至非晶性軟質共重合体との相溶性が良い。なかでも環球法により測定した軟化点が105～150℃、好ましくは110～140℃の範囲内にあり、芳香族環への水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上の脂環族系炭化水素樹脂を使用することが望ましい。接着剤として軟質共重合体組成物を使用する場合、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体を60～98重量%、このような脂肪族系炭化水素樹脂および／または脂環族炭化水素樹脂を2～40重量%の量で使用する。

【0107】さらに、この低結晶性乃至非晶性軟質重合体は、全部または一部が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されていてもよいし、この低結晶性乃至非晶性軟質共重合体に変性ポリエチレンを配合することもできる。この変性ポリエチレンは、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、密度が0.920～0.98 40 g/cm³、好ましくは0.905～0.970 g/cm³の範囲内にあり、X線回折法により測定した結晶化度が45%以上、好ましくは50～80%の範囲内にある変性ポリエチレンである。この変性ポリエチレンを製造するには、メルトフローレート（MFR：ASTM D 1238, E）が0.001～100 g/10分、密度が0.905～0.980 g/cm³の範囲内にあり、X線回折法により測定した結晶化度が45%以上のエチレンの単独重合体を使用することもできるし、 α -オレフィンと組み合わせることでエチレンと共に共重合させることができる α -オレ

フィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンを挙げることができる。

【0108】上記のポリエチレンにグラフトする不飽和カルボン酸またはその誘導体としてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸TM（エンドシス-ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸）などの不飽和カルボン酸またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステル等を挙げることができ、具体的には塩酸マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどを挙げることができる。これらの中でも不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好ましい。上記のようなグラフト剤を用いたポリエチレンの変性は、従来から採用されている方法に準じて行うことができる。

【0109】軟質共重合体組成物に上記のような変性エチレンを配合する場合には、この変性エチレンは低結晶性乃至非晶性軟質共重合体100重量部に対して通常は0.1～50重量%の量で使用される。さらに、軟質共重合体組成物は、上述のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体および／またはエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体であってもよい。この場合には、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は60～98重量%の量で、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体および／またはエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体は2～40重量%の量で使うことが好ましい。

【0110】上記のような(C)低結晶性乃至非晶性軟質共重合体あるいは軟質重合体組成物を用いることにより、環状オレフィン系樹脂あるいは環状オレフィン系樹脂組成物(A)から形成される第1の層とオレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物(B)から形成される第2の層とを良好に接着させることができる。このような本発明のポリオレフィン系多層積層体を形成するには、多層Tダイ法、多層インフレーション法、押出ラミネーション法等の共押出成形法、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、プレス成形等の一般的な多層シートまたはフィルム成形法、コインジェクションブロー等の多層インジェクションブロー、多層ダイレクトブロー等のブロー成形法、サンドイッチ成形、2色成形等の射出成形法、スタンピング成形法を採用することができる。成形されたポリオレフィン系多層積層体は延伸することなくそのまま、または1軸または2軸延伸して用いることができる。また他の機能を付与するため、さらに塩化ビニリデンなどのコートまたはポリアミド、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエステル等

の他の樹脂フィルムと積層して使用することもできる。

【0111】本発明のポリオレフィン系多層積層体は層間接着性、防湿性、透明性、適度な柔軟性、手切れ性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、さらに真空または圧空成形性にも優れていることから、薬品、食品、タバコ包装用の素材として十分な性能を発揮する。このため、本発明のポリオレフィン系多層積層体は包装用シートまたはフィルム、ボトル、コンテナ等の容器として好適に利用することができる。

10 【0112】被包装物としては、薬剤、食品、日用品、雑貨など、任意のものを挙げることができる。特に錠剤、カプセル剤等の薬剤、米菓、スナック、クッキー等の食品、タバコ、ティーバッグなどの吸湿性の被包装物の包装に使用すると、防湿性と透明性が保証される。

【0113】包装形態としては、バッグ、バック、PTP (press through pack)、プリスターバック、手ひねり、ラッピング、シュリンク、イーザーピール等のフィルム、テトラバック、牛乳バック等のシート状の多層成形体より組み立てられる容器、薬ビン、バイアルビン、20 輸液ボトル、注射器等の医療容器、シャーレ、試験管、分析セル等の理化学機器、化粧ビンなどを挙げることができる。

【0114】特に本発明のポリオレフィン系多層積層体は、バイアルビン、目薬等の医療容器、PTP (press through pack) あるいはプリスターバック、食品包装用フィルムなどの包装材料として特に適している。

【0115】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、特定の環状オレフィン系樹脂あるいは環状オレフィン系樹脂組成物からなる第1の層と、オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物からなる第2の層とを良好に接着して積層することができるので、層間接着性、成形性、防湿性、機械強度、耐薬品性、透明性、適度な柔軟性、手切れ性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れた包装用材料として極めて良好なポリオレフィン系多層積層体、ならびにこれからなる容器または包装材が提供される。

【0116】

【実施例】次に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1～13、比較例1

A層が環状オレフィン系樹脂または環状オレフィン系樹脂組成物であり、B層がポリオレフィンまたはそれを含む組成物である2種2層シートを下記条件で作成した。A層が環状オレフィン系樹脂組成物である場合は、あらかじめ表2、表3に記載の割合(重量比)でドライブレンドした樹脂を溶融混練して組成物として、シート成形用の原料とした。

【0117】(使用原料)

50 ・ETCD-3:エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.

1^{7,10}]-3-ドデセン (以下ETCD-3と呼ぶ、前記式 [1]において、n=0、m=1、q=0、R⁷~R¹⁸が水素原子である環状オレフィン) のランダム共重合体。極限粘度 $[\eta] = 0.67 \text{ dl/g}$ 、軟化温度 (TMA) = 90℃

・PE-1 : ポリエチレン、MFR=5.5 g/10分 (190℃、2.16kg)、密度=0.968、ピカット軟化点=125℃

・PE-2 : ポリエチレン、MFR=0.11 g/10分 (190℃、2.16kg)、密度=0.952、ピカット軟化点=122℃

・PE-3 : ポリエチレン、MFR=7.2 g/10分 (190℃、2.16kg)、密度=0.917、ピカット軟化点=86℃

・PP-1 : ポリプロピレン、MFR=7.0 g/10分 (230℃、2.16kg)、融点138℃

・PP-2 : ポリプロピレン、MFR=3.0 g/10分 (230℃、2.16kg)、融点151℃

・PB-1 : ポリブテン-1、MFR=4.0 g/10

分 (190℃、2.16kg)、密度=0.900

・P4MP-1 : ポリ-4-メチルペンテン-1、MFR=22 g/10分 (260℃、5kg)、密度=0.835、融点=235℃

・PPEP-1 : 上記PP-2の85重量部に対して、MFR=0.1 g/10分 (190℃、2.16kg)、エチレン含有量80モル%のエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) を15重量部の割合で含む組成物

・PPEP-2 : 上記PP-2の60重量部に対して、MFR=0.1 g/10分 (190℃、2.16kg)、エチレン含有量80モル%のエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) を40重量部の割合で含む組成物

【0118】得られた積層体の破断点応力、破断点伸び、ヤング率、エルメンドルフ引裂強度、フィルムインパクト、光透過率、ヘイズ、透湿係数、層間接着力、ヒートシール強度およびシール面外観を表1~表4に示す。

【0119】

【表1】

表 1

	条 件	実施例 1	実施例 2	実施例 3
A層の樹脂	—	ETCD-3	ETCD-3	ETCD-3
B層の樹脂	—	PP-1	PP-2	PE-3
各層の厚み (μm)	A層/B層	70/30	70/30	70/30
破断点応力 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	450/430	450/450
破断点伸び (%)	タテ/ヨコ	23℃	5/5	5/5
ヤング率 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	20000/19800	21000/21000
エルメンドルフ引裂強度 (kg/cm)	タテ/ヨコ	23℃	7/9	8/8
フィルムインパクト (kg/cm/cm)	タテ/ヨコ	23℃	55	50
		0℃	85	85
		-30℃	95	95
光線透過率 (%)		23℃	91	91
ヘイズ (%)		23℃	5	4
透湿係数 (g・mm/m ² ・24h)	40℃, RH90%	0.13	0.13	0.13
層間接着力 (g/15mm)	23℃	80	40	40
ヒートシール強度 (g/15mm)	110℃	0/良	0/良	200/良
シール面外観	120℃	0/良	0/良	250/良
	130℃	200/良	200/良	400/良

【0120】

【表2】

表 2

		条 件	実施例 4	実施例 5	比較例 1
A層の樹脂		—	ETCD-3	ETCD-3	ETCD-3
B層の樹脂		—	PE-1	PE-1	—
各層の厚み (μm)	A層/B層	—	70/30	70/30	100/0
破断点応力 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	410/430	420/420	500/600
破断点伸び (%)	タテ/ヨコ	23℃	5/5	4/4	2/3
ヤング率 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	18600/18800	19500/19500	27000/27000
エマルゲンドルフ引裂強度 (kg/cm)	タテ/ヨコ	23℃	8/8	6/7	12/12
フィルムインパクト (kg/cm/cm)	タテ/ヨコ	23℃	65	50	40
		0℃	90	90	80
		-30℃	100	90	80
光線透過率 (%)		23℃	91	91	91
ヘイズ (%)		23℃	6	5	0.3
透湿係数 (g・mm/m ² ・24hr)		40℃, RH90%	0.15	0.16	0.09
層間接着力 (g/15mm)		23℃	40	40	—
ヒートシール強度 (g/15mm)		110℃	300/良	—	210/良
／シール面外観		120℃	300/良	—	300/悪
		130℃	450/良	—	300/悪

[0121]

[表3]

表 3

		条 件	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
A層の樹脂		—	ETCD3/PE1=8/2	ETCD3/PE2=8/2	ETCD3/PE1=9/1	ETCD3/PE1=7/3
B層の樹脂		—	PE-3	PE-3	PE-3	PE-1
各層の厚み (μm)	A層/B層	—	70/30	70/30	70/30	70/30
破断点応力 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	330/120	350/130	360/120	450/420
破断点伸び (%)	タテ/ヨコ	23℃	3/20	4/25	3/13	3/5
ヤング率 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	16000/16000	16000/16000	17000/17000	17800/17900
エマルゲンドルフ引裂強度 (kg/cm)	タテ/ヨコ	23℃	3/7	3/7	5/7	5/6
フィルムインパクト (kg/cm/cm)	タテ/ヨコ	23℃	120	120	80	70
		0℃	130	130	100	100
		-30℃	130	130	110	100
光線透過率 (%)		23℃	90	90	90	90
ヘイズ (%)		23℃	10	10	9	20
透湿係数 (g・mm/m ² ・24hr)		40℃, RH90%	0.15	0.15	0.14	0.13
層間接着力 (g/15mm)		23℃	550	510	500	430
ヒートシール強度 (g/15mm)		110℃	540/良	530/良	510/良	—
／シール面外観		120℃	—	—	—	—
		130℃	—	—	—	400/良

A層の樹脂の配合比は重量基準

[0122]

[表4]

表 4

	条 件	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
A層の樹脂	—	ETCD3/PP1-1/3	ETCD3/PB1-7/3	ETCD3	ETCD3
B層の樹脂	—	PP-1	PB-1	PPEP-1	PPEP-1
各層の厚み (μm) A層/B層	—	10/30	10/30	10/30	10/30
破断点応力 (kg/cm ²) 11/30	23℃	420/420	410/410	450/450	400/400
破断点伸び (%) 11/30	23℃	4/3	3/3	5/5	8/8
ヤング率 (kg/cm ²) 11/30	23℃	18100/18000	18000/17800	20000/20000	18000/18000
せん断引裂強度 (kg/cm) 11/30	23℃	8/8	6/6	8/8	7/7
7点引裂強度 (kg/cm) 11/30	23℃	80	90	55	70
	0℃	110	110	90	100
	-30℃	110	120	100	120
光線透過率 (%)	23℃	89	87	91	91
歪み (%)	23℃	35	35	5	5
透湿係数 (g・mm/m ² ・24hr)	40℃, RH90%	0.15	0.15	0.14	0.15
層間接着力 (g/15mm)	23℃	300	300	80	100
ヒートシール強度 (g/15mm)	110℃	—	500/良	0/良	0/良
／シール面外観	120℃	—	500/良	50/良	100/良
	130℃	300/良	500/良	210/良	300/良

A層の樹脂の配合比は重量基準

【0123】実施例14～実施例19

以下に記載する環状オレフィン系樹脂、軟質共重合体およびポリエチレンを用いて環状オレフィン系樹脂 (外) / 軟質共重合体 (組成物) (中) / ポリエチレン (外) の構成を有する3層の押出シートを成形した。

【0124】・環状オレフィン系樹脂: ETCD-3
([η]=0.67dl/g、TMA=90℃) を用いた。

・軟質共重合体 (組成物):

EBR; エチレン・ブテン共重合体、MFR=1.8g/10分 (230℃、2.16kg)、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度-40℃、

EPR; エチレン・プロピレン共重合体、MFR=5.4g/10分 (230℃、2.16kg)、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度-40℃

ポリエチレン; MFR=2.0g/10分 (190℃、2.16kg)、密度=0.92、ピカット軟化点102℃、結晶化度50%

水添石油樹脂; 商品名 アルコンP125 軟化点温度125℃、臭素価2、荒川化学 (株) 製

EVA; エチレン・酢酸ビニル共重合体、MFR=2.0 (190℃、2.16kg)、酢酸ビニル含量25%。

【0125】軟質共重合体は上記樹脂を表5に記載する量で用いた。上記樹脂を複数使用する場合は、あらかじめ表5の割合で混合した上記樹脂を押出機に供給して溶融混練した後用いた。

・ポリエチレン: 190℃、2.16kgの条件で測定し

20 たMFRが2.0g/10分、密度が0.924g/cm³のものを使用した。

【0126】下記条件で上記樹脂を用いた3層の押出シートを成形した。

シート層構成: ETCD-3 (外) / 軟質共重合体 (組成物) (中) / ポリエチレン (外) = 40/40/160μm。

・押出機: 40mmφ押出機210℃ (外層用)

40mmφ押出機210℃ (中間層用)

40mmφ押出機210℃ (外層用)

30 成形速度: 5m/分。

【0127】得られたシートについて層間接着力を測定した。測定方法は次の通りである。得られたシートのETCD-3層と軟質ポリオレフィン層の接着強度 (F_{ETCD}) およびポリエチレン層と軟質共重合体層の接着強度 (F_{PE}) を剥離速度300mm/分でT字剥離することにより測定した。結果を表5に示す。

【0128】実施例20

ETCD-3と実施例14～19で外層に用いたポリエチレン (PE) との2種2層のシートを作成した。この

40 積層体の層構成は: ETCD-3/PE=40/200(μm)である。得られたシートについて上記実施例14～19と同様の方法で層間接着力を測定した。結果を表5に示す。

【0129】

【表5】

表5

軟質共重合体の種類	実施例						
	14	15	16	17	18	19	20
EBR	100						
EPR		100	80	80	30		
ポリエチレン			20		70		
水添石油樹脂						100	
EVA				20			
層間接着力 P ₁₀₀₀ (g/15cm)	1500	1690	剥離不能	剥離不能	1010	50	50
P ₁₀ (g/15cm)	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	

軟質共重合体の配合比は重量基準

【0130】実施例21～実施例26

以下に記載する環状オレフィン系樹脂、軟質共重合体およびポリプロピレンを用いて環状オレフィン系樹脂

(外)／軟質共重合体(組成物)(中)／ポリプロピレン(外)の構成を有する3層の押出シートを成形した。

【0131】・環状オレフィン系樹脂：ETCD-3
($[\eta] = 0.67 \text{ dl/g}$ 、TMA=90℃)を用いた。

・軟質共重合体(組成物)：

EBR；エチレン・ブテン共重合体、MFR=1.8 g/10分(230℃、2.16kg)、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度-40℃

EPR；エチレン・プロピレン共重合体、MFR=5.4 g/10分(230℃、2.16kg)、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度-40℃

ポリプロピレン；MFR=7.0 g/10分(230℃、2.16kg)、融点138℃水添石油樹脂；商品名 アルコンP

125 軟化点温度125℃、臭素価2、荒川化学(株)製

EVA；エチレン・酢酸ビニル共重合体、MFR=2.0 (190℃、2.16kg)、酢酸ビニル含量25%。

軟質共重合体は上記樹脂を表6に記載する量で用いた。上記樹脂を複数使用する場合は、あらかじめ表6の割合で混合した上記樹脂を押出機に供給して熔融混練した後用いた。

・ポリプロピレン：230℃、2.16kgの条件で測定したMFRが5.9 g/10分、融点が143℃のものを用了。

【0132】上記樹脂を用い実施例14～19と同様の方法を採用して3層の押出シートを成形した。

シート層構成：ETCD-3(外)／軟質共重合体(組成物)(中)／ポリプロピレン(外)=40/40/160μm。

得られたシートについて上記実施例14～19と同様の方法で層間接着力を測定した。結果を表6に示す。

【0133】

【表6】

表6

軟質共重合体の種類	実施例					
	21	22	23	24	25	26
EBR	100	100	80	80	30	100
EPR						
ポリプロピレン						
水添石油樹脂						
EVA			20	20	70	
層間接着力						
F ₁₁₀₀ (g/15cm)	800	770	1100	1020	540	40
F ₁₁₀ (g/15cm)	1000	1100	剥離不能	剥離不能	950	剥離不能

軟質共重合体の配合比は重量基準

【0134】実施例27
エチレンとTCD-3とのランダム共重合体（ETCD-3と略す。[η]=0.60dl/g、軟化温度（TMA）=135℃）を内層とし、ポリエチレン（MFRが2.0g/10分（190℃、2.16kg）、密度=0.924g/cm³）を外層とする、内容積500mlの多層ボトルを、多層ダイレクトブローマシンで成形した。

【0135】得られた瓶の落下強度を下記のようにして行い瓶の落下強度を測定した。

（ブロー瓶落下衝撃試験）水を満たしたブロー瓶を推定破壊高さからコンクリートの床の上に落下させ割れの有無により、次の瓶の高さを30cmまたは10cm上下して30本落下させて50%破壊高さを求めた。結果を表7に示す。

【0136】実施例28
実施例27で使したエチレン/TCD-3ランダム共重合体を内層とし、エチレン含量80モル%、MFR=

1.8g/10分（230℃、2.16kg、結晶化度15%、ガラス転移点-40℃）のエチレン・プロピレンランダム共重合体（EPR）80重量%と水添石油樹脂（商品名アルコンP125 軟化点温度125℃、臭素価2、荒川化学（株）製）20重量%よりなる組成物（POと略す）を中間層とし、実施例27で用いたポリエチレンを外層とする内容積500mlの多層ボトルを、多層ダイレクトブローマシンにて成形し、実施例27と同様にして瓶の落下強度を測定した。結果を表7に示す。

【0137】比較例2
実施例27で使したエチレン/TCD-3ランダム共重合体を用い、単層の500mlダイレクトブロー容器を成形した。得られた単層ボトルについて実施例27と同様にして瓶落下強度を測定した。結果を表7に示す。

【0138】

【表7】

表7

	実施例27	実施例28	比較例2
ブロー瓶構成 外層/中間層/内層	PE/-/ETD	PE/PO/ETD	ETD/-/-
瓶落下強度 (cm) (50%破壊高さ)	95	140	30

【0139】実施例29
スクリュー径40mmφの2台の単軸押出機を備え付けた、2種3層のシート成形機のシリンダー温度を210℃に設定し、PP-1/ETCD-3/PP-1=30/190/30（μm）の2種3層シートを作成した。その後このシートを赤外線加熱し、真空成形によりブ

リスターパックのポケット形成した。図1にプリスターパックの断面構造を示す。包装体1であるプリスターパックにおいて、2は上記多層積層体からなる成形体、3はシール材、4は被包装物、5はプリスター、6はフランジ部、7はアルミニウム箔、8はヒートシール性樹脂層である。上記のようにしてプリスターパックを製造す

る際のポケット成形性を評価した。またこのシートの透湿係数を測定した。結果を表8に示す。

【0140】比較例3

厚さ250 μ mのETCD-3の単層シートを成形し、実施例29と同様にしてプリスターバックのポケット成形を行った。上記のようにしてプリスターバックを製造する際のポケット成形性を実施例29と同様にして評価した。またこのシートの透湿係数を測定した。結果を表8に示す。

表8

	実施例29	比較例3	比較例4
透湿係数(g \cdot mm/m ² \cdot 24hr)	0.05	0.09	0.3
ポケット成形性 *1.	○	△	×

*1 ポケット成形性：直径13mm、深さ6mmの形状を真空成形により成形し、形状の仕上がりを以下の基準で目視判定した。

○：底部のエッジがきれいに仕上がる

△：底部のエッジがやや丸みをおびる

×：底部のエッジまで伸ばせない

【0143】実施例30～34

以下に記載する環状オレフィン系樹脂または環状オレフィン系樹脂とポリエチレンとのブレンド材料、およびポリプロピレンまたはポリプロピレンとエチレン系共重合体とのブレンド材料を用いて、ポリプロピレン（組成物）（外）／環状オレフィン系樹脂（組成物）（中）／ポリプロピレン（組成物）（外）の構成を有する3層の押出シートを成形した。

【0144】・環状オレフィン系樹脂：ETCD-3

（ $[\eta]$ = 0.67dl/g、TMA = 90℃）を用いた。

・ポリエチレン（PE）；MFR = 5.2g/10分（190℃、2.16kg）、密度 = 0.968g/cm³

・ポリプロピレン（PP）；MFR = 6.5g/10分（230℃、2.16kg）、ホモポリマー

・EBR；エチレン・ブテン共重合体、MFR = 18g

【0141】比較例4

厚さ250 μ mのPP-1単層シートを成形し、実施例29と同様にしてプリスターバックのポケット成形を行った。上記のようにしてプリスターバックを製造する際のポケット成形性を実施例29と同様にして評価した。またこのシートの透湿係数を測定した。結果を表8に示す。

【0142】

【表8】

／10分（230℃、2.16kg）、エチレン含量80モル%・EPR；エチレン・プロピレン共重合体、MFR = 4.5g/10分（230℃、2.16kg）、エチレン含量80モル%

【0145】EBR、EPRは表9に記載する量で用いた。上記樹脂を複数使用する場合は、表9の割合でドライブレンドし、押出機に供給して熔融混練した後用いた。

シート層構成：ポリプロピレン（組成物）（外）／環状オレフィン系樹脂（組成物）（中）／ポリプロピレン（組成物）（外） = 20/20/20 μ m。

得られたシートについて上記実施例14～19と同様の方法で層間接着力を測定した。結果を表9に示す。

【0146】

【表9】

表9

	外層	中間層	接着強度(g/15mm)
実施例30	PP	ETCD-3	100
実施例31	PP+PE(40wt%)	ETCD-3	160
実施例32	PP+PE(40wt%)	ETCD-3+PE(20wt%)	230
実施例33	PP+EBR(20wt%)	ETCD-3+PE(20wt%)	430
実施例34	PP+EPR(20wt%)	ETCD-3+PE(20wt%)	370

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の多層積層体を用いたプリスターバックの断面図である。

【符号の説明】

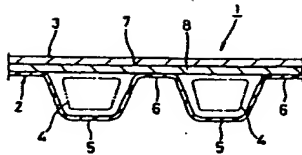
1 包装体

50 2 成形体

- 3 シール材
- 4 被包装物
- 5 ブリスター

- 6 フランジ部
- 7 アルミニウム箔
- 8 ヒートシール性樹脂層

【図1】



- 1 包装体
- 2 成形体
- 3 シール材
- 4 被包装物
- 5 ブリスター
- 6 フランジ部
- 7 アルミニウム箔
- 8 ヒートシール性樹脂層

フロントページの続き

(72)発明者 河内 秀史
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 津川 道男
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内